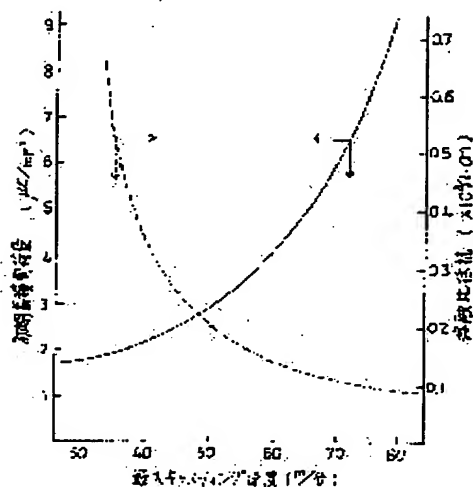


JP-A-62-189133

Title: Manufacture of Polyester Film

Abstract:



Purpose: To enable the titled method to provide a high-quality film which possesses no surface defect and is superior in uniformity of thickness at high speed, by a method wherein a polyester composite having an initially-accumulated quantity of electric charge of a specific molten polymer is melted and extruded in a filmy state, the film is stuck close to a rotary cooling roll electrostatically and cured by quenching.

Constitution: It is necessary that a polyester composite has an initially-accumulated quantity of an electric charge at more than $2.9\mu\text{C}/\text{mm}^2$ and heat resistance at less than 0.210. It is not desirable as high speed electrostatic adhesion can't be given and it becomes difficult to manufacture a high-quality film, whose surface is free from a defect and uniformity in thickness is high, at high speed when the initially-accumulated quantity of electric charge is less than $2.0\mu\text{C}/\text{mm}^2$ and as it becomes difficult to reuse an edge part or off-specification film, which is generated at a stretching process, by melting the same when the heat resistance exceeds 0.210. This film is desirable in that stretching of the same more than 1.1 times unidirectionally at least improves dynamic properties and other physical properties and is provided for various uses.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-189133

| ⑬ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 昭和62年(1987)8月18日 |
|-------------------------|------|---------|------------------------|
| B 29 C 47/88 | CAA | 6660-4F | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁) |
| // C 08 K 13/02 | | 6845-4J | |
| C 08 L 67/02 | | 6904-4J | |
| (C 08 K 13/02 | | 6845-4J | |
| 3:22 | | 6845-4J | |
| 5:09) | | 4F | |
| B 29 K 67:00 | | 4F | |
| 105:00 | | | |

⑮ 発明の名称 ポリエステルフィルムの製造法

⑯ 特 願 昭60-94682

⑰ 出 願 昭60(1985)5月2日

⑱ 発 明 者 久 世 勝 朗 大津市真野町360番地の80
 ⑱ 発 明 者 中 村 匡 徳 大津市堅田2丁目1番B304号
 ⑱ 発 明 者 前 田 浩 三 高槻市竹の内町2番11号
 ⑱ 発 明 者 村 重 隆 一 大津市堅田2丁目1番2号
 ⑱ 発 明 者 水 上 透 大津市本堅田6丁目8番17号
 ⑱ 発 明 者 牧 村 修 大垣市美和町1812番地の5
 ⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 本文中に定義した方法により測定される溶融ポリマーの初期蓄積電荷量が $2.9 \mu\text{c}/\mu\text{m}$ 以上であるポリエステル組成物をフィルム状に溶融押出しし、ついで溶融押出したフィルムを回転冷却ロールに静電的に密着させ、急冷固化させることを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

(2) 本文中に定義した方法により測定される耐熱性が 0.210 以下であるポリエステル組成物を用いる特許請求の範囲第1項記載のポリエステルフィルムの製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかにおけるポリエステルフィルムを更に少なくとも1方向に 1.1 倍以上延伸するポリエステルフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は厚みの均一性に優れたポリエステルフィルムを高効率で製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

ポリエチレンテレフタレートで代表される飽和線状ポリエステルは、すぐれた力学特性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、耐薬品性等を有するため包装用途、写真用途、電気用途、磁気テープ等の広い分野において多く使用されている。通常ポリエステルフィルムは、ポリエステルを溶融押出したのち2軸延伸して得られる。この場合、フィルムの厚みの均一性やキャストニングの速度を高めるには、押出口金から溶融押出したシート状物を回転冷却ドラム表面で急冷する際に、該シート状物とドラム表面との密着性を高めなければならない。該シート状物とドラム表面との密着性を高める方法として、押出口金と回転冷却ドラムの間にワイヤー状の電極を設けて高電圧を印加し、未固化のシート状物上面に静電気を析出させて、該シートを冷却体表面に密着させながら急冷する方法(以

下静電密着キャスト法という)が有効であることが知られている(例えば特公昭37-6142)。

フィルムの厚みの均一性はフィルム品質の中で極めて重要な特性であり、またフィルムの生産性はキャスト速度に直接依存するため生産性を向上させるにはキャスト速度を高めることが極めて重要となるため、静電密着性の向上に多大の努力がはかられている。

静電密着性は、シート状物表面の電荷量を多くすることが有効な手段であることが知られている。また静電密着キャスト法においてシート状物表面の電荷量を多くするには、ポリエステルフィルムの製膜において用いられるポリエステル原料を改変してそのポリエステル熔融時の比抵抗(以下、単に比抵抗という)を低くすることが有効であることが知られている(例えば特公昭53-40231号公報)。

確かに比抵抗を下げることにより静電密着性を向上させることができる。しかし第1図より明らかなごとく最大キャスト速度が50m/分

- 3 -

多くするかが静電密着性を向上させるための重要ポイントとなる。

シート状物表面に発生する電荷量は高電圧の印加条件すなわち電極構造、電極と回転冷却^体および押出し口金への距離、印加電圧等のほかに原料ポリエステルの電気的特性に大きく依存する。比抵抗を低くすることは、このシート状物表面の電荷量を多くすることの必要条件の一つであるが十分条件を満たしていないため上記のような現象を示すものであると思われる。

すなわち、シート状物表面に電荷を発生させるためにはシート内部で発生したイオンがシート状物表面に移動しなければならない、そのためにはシート状物の比抵抗を低くする必要がある。従って比抵抗を下げることにより静電密着性の向上をはかることができる。しかし、たとえば比抵抗を下げイオンがシート状物表面に移動し易くしたとしてもその移動が遅いとシート状物表面で電荷が中和されてしまい、結果として表面電荷量が増加しなくなるため、高度な静電密着性の領域では単

- 5 -

附近まで、比抵抗では約 $0.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ までは比抵抗の低下と共に最大キャスト速度は大きく向上するが、最大キャスト速度が50m/分以上の領域、比抵抗で $0.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の領域では比抵抗のわずかの低下で最大キャスト速度が大きく変化する。たとえば最大キャスト速度が70m/分と80m/分との比抵抗の差はわずかに $0.01 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

また、第1図の曲線は数多くの実験データに基づき平均値的に描いたものであり実際には50m/分以上の領域では最大キャスト速度と比抵抗との相関は非常に悪くなる。このことは最大キャスト速度が50m/分以上、比抵抗で約 $0.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の場合には静電密着性を向上させるための手段としては単に比抵抗を下げるのみでは不充分であることを示している。

静電密着性はシート状物と回転冷却ロールとの静電誘引力により引き起こされ、この静電誘引力はシート状物表面に発生する電荷量に比例する。そこでシート状物表面に発生する電荷量をいかに

- 4 -

に比抵抗を下げるのみでは不充分となる。

そこで本発明者らはシート状物表面に発生する電荷量に対応するポリエステル原料の電気特性評価法を確立すべき鋭意努力した結果以下に示すような方法で測定されるポリマーの熔融状態での初期蓄積電荷量(以下単に初期蓄積電荷量と略称する)がこの目的に合うことを見出し本発明を完成するにいたった。すなわち第2図に示した測定装置で求めたポリエステルの初期蓄積電荷量を特定値以上にするにより極めて高度な静電密着性が付与できることを見出した。

初期蓄積電荷量の測定は以下の方法で行なった。

1cmの距離において平行に設置した電極間に試料をはさみ温度コントローラ5で275℃に保たれた恒温槽4にセットし高電圧電源1を用い1200Vの電圧をスイッチ回路2で3分間印加した時の電圧および電流値を電圧検出回路および電流検出回路7で検出し、A/Dコンバータ8でデジタル値に変換したのちデータ処理装置9によってデータ10として記録する。この方法により得られ

- 6 -

た電圧、電流特性の一例を第3図に示す。

初期の電流値(i_0)が比抵抗に対応する値であり、 i_c が充電電流、 i_t が伝導電流である。また、面積 α が電極界面に蓄積される蓄積電荷量であり、面積 ρ が電極で消失される消失電荷量である。

静電密着性はシート状物と回転冷却ロールとの静電誘引力により引き起される。この静電誘引力はシート状物表面に発生する電荷量に比例すると考えられる。同一条件で静電密着法を実施した場合は蓄積電荷量の多いポリエステルほどシート状物表面に発生する電荷量が多くなることが予想される。従って、蓄積電荷量を多くすることにより静電密着性が向上することが期待される。そこで本発明者等は該蓄積電荷量に注目した。

蓄積電荷量は第3図の面積 α より求めることができる。しかし本発明方法による測定では充電電流の減衰速度が遅く、完全に減衰するのに約3分間を要する。一方、実際の静電密着キャスト法での電荷が誘引されてから冷却ロールに密着するまでの時間は極く短時間であり、面積 α より求めら

- 7 -

量の割合が高い典形例である。

初期電流値(i_0)が比抵抗に対応する値であり比抵抗では両レジンの静電密着性に差がないことになる。しかし、実際の最大キャスト速度はAの方が高く初期蓄積電荷量の方が比抵抗より良好な尺度であるといえる。更に第1図に示すごとく該初期蓄積電荷量と最大キャスト速度との間には良好な相関がある。特に従来公知の比抵抗の場合と異なり最大キャスト速度が50 m/分を越えた静電密着性が高度に高い領域で両者の相関の傾斜が大きく、この領域において特に有用な尺度であることがわかる。一方50 m/分以下の最大キャスト速度の領域では比抵抗の方が有効な尺度であり初期蓄積電荷量とは最大キャスト速度が50 m/分を境にお互に補完関係にあるといえる。

静電密着性はシート状物と回転冷却ロールとの静電誘引力により引き起され、この静電誘引力はシート状物表面に発生する電荷量に比例すると考えられる。該初期蓄積電荷量は静電密着キャスト

- 9 -

される蓄積電荷量では実際にそぐわない。極く短時間に蓄積される電荷量が重要となる。電荷が誘引されてから冷却ロールに密着するまでの時間は電極の位置やキャスト速度により変化するが一般には0.1~0.2秒である。本発明者等は、0.5秒以内に蓄積される電荷量(以下、初期蓄積電荷量と称する。)に注目し本発明を完成した。実際の静電密着キャスト法により時間を若干長くとしたのは本発明方法での測定における印加電圧が実際の静電密着キャスト法に比べはば1オーダー低いためである。

該初期蓄積電荷量は第4図のようにして求めた。すなわち第4図の面積 α より求められる蓄積電荷量(μc)を電極面積(α)で除し、 $\mu c/\alpha$ で表示した。

本発明方法の有用性をよりわかり易くするために第4図を例示した。第4図のAとBとは初期電流値(i_0)が同じであるが電流値の経時変化に大きな差があるケースを示している。すなわちAは初期蓄積電荷量の割合が高く、Bは逆に消費電荷

- 8 -

ィングの時のシート状物表面に発生する電荷量を直接測定したものではないが両電荷量の間に良好な相関があるために好結果がえられたものと考えられる。

またポリエステルフィルムは厚みの均一性が高いのみでは十分な品質特性を有しているとはいえず耐熱性にすぐれたものでなければならない。耐熱性が悪くなると延伸工程で生ずるフィルムの耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再使用することが難しくなるので好ましくない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は前記した欠点を改善し、静電密着キャスト法におけるポリエステルフィルムの製膜において、用いるポリエステル原料の電気特性を改質し、表面欠陥がなく、かつ厚みの均一性に優れた高品質のポリエステルフィルムを高速度で成膜し得る方法を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、本文中に定義した方法により測定される溶融ポリマーの初期蓄積電荷量が $2.9 \mu c/\alpha$

- 10 -

以上であるポリエステル組成物をフィルム状に溶融押出しし、ついで溶融押出ししたフィルムを回転冷却ロールに静電氣的に密着させ、急冷固化させることを特徴とするポリエステルフイルムの製造方法である。

本発明の好ましい実施態様(1)は前記本発明において、本文中に定義した方法により測定される耐熱性が0.210以下であるポリエステル組成物を用いるポリエステルフイルムの製造方法である。

本発明のさらに好ましい実施態様(2)は前記発明および実施態様(1)のいずれかにおいて、ポリエステルフィルムを更に少なくとも1方向に1.1倍以上延伸するポリエステルフイルムの製造方法である。

本発明のポリエステルはその繰返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレートからなるものであり、他の共重合成分としてはイソフタル酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシルジフェニール、4,4'-ジカルボキシルベンゾフェノ

-11-

ル組成物は耐熱性が0.210以下、好ましくは0.190以下、より好ましくは0.170以下である必要がある。耐熱性が0.210を越えると延伸工程で生ずる耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再使用することが難かしくなるので好ましくない。

また本発明方法におけるフィルムは未延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムのいずれでもかまわないが、少なくとも1方向に1.1倍以上、好ましくは2.5倍以上延伸する事が力学特性その他の物性を向上させ、種々の用途に供する上で好ましい。

本発明方法で用いられるポリエステル組成物は、上の条件を満足すれば特に限定されず、たとえばエステル交換法で製造されたポリエステルを用いてもよいし、直接重合法で製造されたポリエステルを用いてもよい。また回分式で製造されたポリエステルを用いてもよいし、連続式で製造されたポリエステルを用いてもよい。

更に無機あるいは有機微粒子からなる滑剤を含有してもよいし、以上の要件を満たせばポリエス

-13-

テ、ビス(4-カルボキシルフェニール)エタン、アジピン酸、セバシン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分があげられる。またグリコール成分としてはプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等を任意に選択使用することができる。この他共重合成分として少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合等を含んでいてもよい。

本発明方法において用いられるポリエステル組成物は初期蓄積電荷量が $2.9 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $3.3 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $4.1 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ 以上である必要がある。初期蓄積電荷量が $2.9 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ 未満では高速な静電密着性を附与することが出来ず、また表面欠点がなく厚みの均一性の高い高品質なフィルムを高速度で製膜することが出来なくなるので好ましくない。

また本発明方法において用いられるポリエス

-12-

テ製造工程で析出する粒子いわゆる内部粒子を含有していてもよい。

上記要件を満たすポリエステル組成物はMg化合物とp化合物とをポリエステルに可溶化した形で含有させることにより達成可能である。更にCa化合物、Sr化合物、Na化合物、K化合物、Co化合物およびZr化合物等を併用することにより容易に達成が可能である。すなわち、より具体的にはポリエステルに可溶化したMgおよびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなる組成物である。

$$30 \leq \text{Mg} \leq 400 \quad \dots (I)$$

$$0.8 \leq \text{Mg} / p \leq 3 \quad \dots (II)$$

[式中、MgはMg化合物のポリエステルに対するMg原子としての含有量(ppm)、Mg/pは原子比を示す。]

より好ましくはポリエステルに可溶化した下記一般式を満足する量のアルカリ金属化合物を含有してなるポリエステル組成物である。

$$3 \leq \frac{M_1}{M_2} \leq 50 \quad \dots (III)$$

-14-

別の好ましい組成物としては前記(I),(II)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルに可溶化したCo化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Co} \leq 5.0 \quad \dots (IV)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{Co}) / p \leq 3 \quad \dots (V)$$

[式中、CoはCo化合物のポリエステルに対するCo原子としての含有量(ppm)、 $(\text{Mg} + \text{Co}) / p$ は原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステル可溶化した金属およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Mg} + \text{M}_2 \leq 4.0 \quad \dots (VI)$$

$$2 \leq \text{Mg} / \text{M}_2 \leq 1.0 \quad \dots (VII)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{M}_2) / p \leq 3 \quad \dots (VIII)$$

-15-

(I),(II),(III)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルに可溶化したZr化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Zr} \leq 1.9 \quad \dots (XI)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{Zr}) / p \leq 3 \quad \dots (XII)$$

[式中、ZrはZr化合物のポリエステルに対するZr原子としての含有量(ppm)、 $(\text{Mg} + \text{Zr}) / p$ は原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II),(IV),(V)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III),(IV),(V)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルの可溶化したZr化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Zr} \leq 1.9 \quad \dots (XIII)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{Co} + \text{Zr}) / p \leq 3 \quad \dots (XIV)$$

[式中、ZrはZr化合物のポリエステルに対するZr原子としての含有量(ppm)、 $(\text{Mg} + \text{Co} + \text{Zr}) / p$

-17-

[式中、MgはMg化合物のポリエステルに対するMg原子としての含有量(ppm)、 M_2 はCa、CrおよびBa化合物より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属化合物のポリエステルに対するそれぞれの金属原子としての含有量(ppm)、 Mg / M_2 および $(\text{Mg} + \text{M}_2) / p$ はそれぞれの原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II),(VI),(VII),(VIII)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III),(VI),(VII),(VIII)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルに可溶化したCo化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Co} \leq 5.0 \quad \dots (IX)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{M}_2 + \text{Co}) / p \leq 3 \quad \dots (X)$$

[式中、CoはCo化合物のポリエステルに対するCo原子としての含有量(ppm)、 $(\text{Mg} + \text{M}_2 + \text{Co}) / p$ は原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記

-16-

は原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II),(VI),(VII),(VIII)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III),(VI),(VII),(VIII)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルに可溶化したZr化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

$$3.0 \leq \text{Zr} \leq 1.9 \quad \dots (XV)$$

$$0.8 \leq (\text{Mg} + \text{M}_2 + \text{Zr}) / p \leq 3 \quad \dots (XVI)$$

[式中、ZrはZr化合物のポリエステルに対するZr原子としての含有量(ppm)、 $(\text{Mg} + \text{M}_2 + \text{Zr}) / p$ は原子比を示す。]

別の好ましい組成物としては前記(I),(II),(VI),(VII),(VIII),(IX),(X)式を同時に満足するポリエステル組成物、あるいは前記(I),(II),(III),(VI),(VII),(VIII),(IX),(X)式を同時に満足するポリエステル組成物において更に、ポリエステルに可溶化したZr化合物およびp化合物を下記一般式を同時に満足する量含有してなるポリエステル組成物である。

-18-

$$3.0 \leq Zr \leq 19 \quad \dots (XVI)$$

$$0.8 \leq (Mg+M_2+Co+Zr)/p \leq 3 \quad \dots (XVII)$$

[式中、ZrはZr化合物のポリエステルに対するZr原子としての含有量(ppm)、(Mg+M₂+Co+Zr)/pは原子比を示す。]

勿記上記要件を満たせば前記した組成物に必ずしも限定されるものではない。

本発明方法においては静電印加装置の構造や静電印加条件に対する限定はなく、任意に設定すればよい。たとえば静電印加装置の構造としては電極構造、対電極の有無、電極や対電極と押出口や冷却ロール等の位置関係、静電印加条件としては設定電圧および電流値を任意に設定すればよい。

(実施例)

次に本発明の実施例および比較例を示す。実施例中の部は、特にことわらないかぎりすべて重量部を意味する。

また用いた測定法を以下に示す。

(1) エステル化率

反応生成物中に残存するカルボキシル基の量と

-19-

発生が起り始めるキャスト速度で評価する。キャスト速度が大きいポリマー極、静電密着性が良好である。

(5) ポリマーの耐熱性

ポリマーを100mmHgの窒素減圧下でガラスアンブルに封入し、300℃で4時間加熱処理した時の固有粘度変化を測定する。耐熱性は、加熱処理による固有粘度低下(ΔIV)で表示する。ΔIVが小さい程、耐熱性は良好である。

(実施例1)

攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第1エステル化反応装置、反応缶内を2つの槽に分割し各反応槽に攪拌装置を付し、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第2エステル化反応装置よりなる3段の完全混合槽型の連続エステル化反応装置を用いた。その第1エステル化反応缶のエステル化反応生成物が存在する系へ、テレフタル酸(TPA)に対するエチレングリコール(EG)のモル比1.7に調整したTPAのEGスラリーを連続的に供給した。同時

-21-

反応生成物のケン化価とから求める。

(2) 固有粘度

ポリマーをフェノール(6重量部)とテトラクロルエタン(4重量部)の混合溶媒に溶解し、30℃で測定する。

(3) ポリマーの溶融比抵抗

275℃で溶融したポリエステル中に2枚の電極板をおき、120Vの電圧を印加した時の電流値(I₀)を測定し、比抵抗値(ρ₁)を次式により求める。

$$\rho_1 (Q \cdot cm) = \frac{A}{L} \times \frac{V}{I_0}$$

A = 電極面積 (cm²)、L = 電極間距離 (cm)

V = 電圧 (V)

(4) 静電密着性

押出機の口金部と冷却ドラムとの間にタングステンワイヤー製の電極を設け、電極とキャストドラム間に10~15KVの電圧を印加してキャストを行ない、得られたキャスト原反の表面を肉眼で観察し、ピンナーバブルの

-20-

にTPAのEGスラリー供給口とは別の供給口より酢酸マグネシウム四水塩のEG溶液および酢酸ジルコニルのEG溶液を反応缶内を通過する反応生成物中のポリエステル単位ユニット当りMg原子として100ppmおよびZr原子として15ppmとなるように連続的に供給し、常圧にて平均滞留時間4.5時間、温度255℃で反応させた。

この反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶の第1槽目に供給し、第2槽目より連続的に取り出した。第1槽目から第2槽目への移送はオーバーフロー方式を採用した。

反応缶内を通過する反応生成物中のポリエステル単位ユニットに対して0.9重量部のEGおよびSb原子として250ppmとなるような量の三酸化アンチモンのEG溶液およびp原子として48ppmとなるような量のトリメチルホスフェートのEG溶液を第1槽目に、Ca原子として20ppmとなるような量の酢酸カルシウム一水塩のEG溶液、Na原子として5ppmとなるような量の酢酸ナトリウムのEG溶液およびp原子として86ppmとなる

-22-

ような量のトリメチルホスフェートのEG溶液を第2槽目に連続的に供給し常圧にて各槽の平均滞留時間2.5時間、温度260℃で反応させた。

第1エステル化反応缶の反応生成物のエステル化率は70%であり、第2エステル化反応缶の反応生成物のエステル化率は98%であった。

該エステル化反応生成物を目開き400メッシュのステンレス金網製のフィルターで連続的に濾過し、ついで攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた2段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行ない、固有粘度0.620のポリエステル(A)を得た。このポリマーの初期蓄積電荷量は $6.53 \mu\text{c}/\text{ml}$ 、最大キャスティング速度は72m/分、耐熱性は0.139であった。また上記原料を用い、下記条件でフィルム厚みを一定に保持しながら製膜速度を高めた時に得られるフィルムの特性を表1に示した。

製膜条件

フィルム厚み：12 μ （2軸延伸后）

押出し温度：290℃

- 23 -

液をp原子として140ppmとなるように第2エステル化反応缶の第1槽目へ連続的に供給するように変更し固有粘度0.620のポリエステル(B)を得た。このポリマーの初期蓄積電荷量は $2.12 \mu\text{c}/\text{ml}$ 、最大キャスティング速度は42m/分、耐熱性は0.145であった。また上記原料を用いて実施例1と同じ方法で得られたフィルムの特性を表1に示した。表1の結果から分るようにポリエステル(B)は175m/分以上の引取速度で製膜した場合商品価値のない極めて低品質のフィルムしかえられない。

- 25 -

導電密着条件：0.25 ϕ SUS電極、印加電圧10～15KV

縦延伸倍率：3.5倍

縦延伸温度：90℃

横延伸倍率：3.5倍

横延伸温度：130℃

熱セット温度：220℃

表1の結果から分るようにポリエステル(A)は245m/分の引取速度で製膜しても高品質のフィルムが得られる。

(比較例1)

実施例1におけるポリエステル(A)の製造法と同じような方法で金属化合物として酢酸マグネシウム四水塩のEG溶液をMg原子として120ppmとなる様に第1エステル反応缶へ、三酸化アンチモンのEG溶液をSb原子として250ppmとなる様に第2エステル化反応缶の第1槽へ、酢酸コバルト四水塩のEG溶液をCo原子として30ppmとなる様に第2エステル化反応缶の第2槽目へ、そしてp化合物としてトリメチルホスフェートのEG溶

- 24 -

表1 フィルム特性

| キャスティング速度(m/分) | 引取速度(m/分) | 実施例1 (ポリエステルA) | | 比較例1 (ポリエステルB) | |
|----------------|-----------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | | 表面欠点* | 縦方向厚みむら** (%) | 表面欠点 | 縦方向厚みむら (%) |
| 30 | 105 | ○ | 5.0 | ○ | 5.0 |
| 40 | 140 | ○ | 5.0 | ○ | 6.5 |
| 50 | 175 | ○ | 5.5 | × | $\frac{7.5}{4.5}$ |
| 60 | 210 | ○ | 6.0 | × | $\frac{7.5}{4.5}$ |
| 70 | 245 | ○ | 7.0 | × | $\frac{7.5}{4.5}$ |

* ○：フィルム表面に欠点が多くなし

×

** 縦方向厚みむら(%) = $\frac{\text{最大フィルム厚み(縦方向)} - \text{最低フィルム厚み(縦方向)}}{\text{平均フィルム厚み(縦方向)}} \times 100$

フィルム最厚さ：1.0m

- 26 -

(発明の効果)

本発明方法でポリエステルフィルムを製造すると表面欠点がなく、かつ厚みの均一性に優れた高品質のポリエステルフィルムが高速度で製膜することが出来るのでその経済的価値は極めて大きいという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は最大キャスト速度と電荷蓄積量および溶融比抵抗との関係を示すグラフである。

第2図は本発明における溶融ポリマーの電荷蓄積量の測定法を示す概略図である。

第2図中の符号

1. 高電圧電源(1200V)
2. マイコン(9)からの信号でON-OFFできるスイッチ回路(高耐圧トランジスター)
3. 電極およびサンプル
4. 恒温槽(275℃)
5. 温度コントローラー
6. 電流検出回路
7. 電圧検出回路

- 27 -

8. A/Dコンバーター

9. データ処理装置(マイコン)

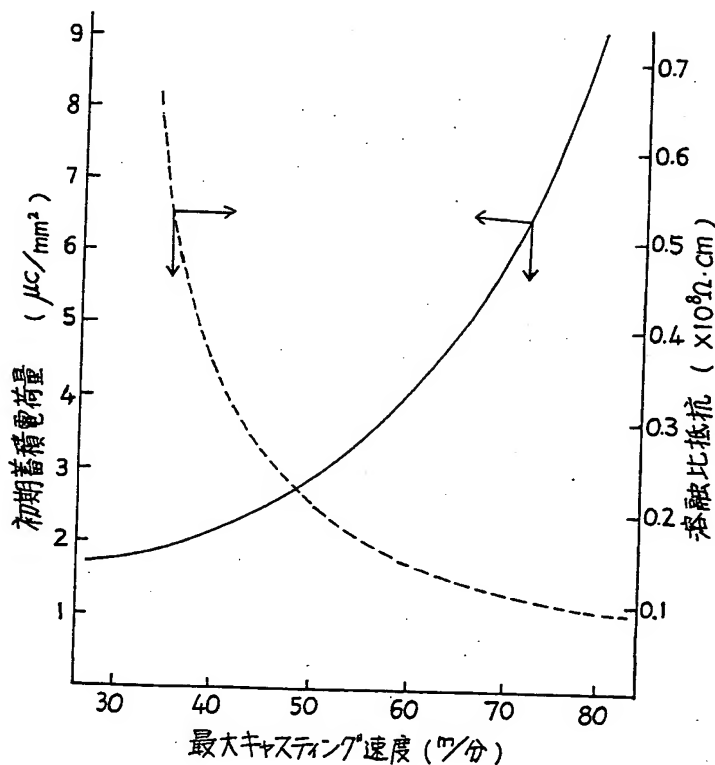
10. データアウトプット装置

第3図および第4図は第2図の装置で求めた電圧、電流特性の代表例である。

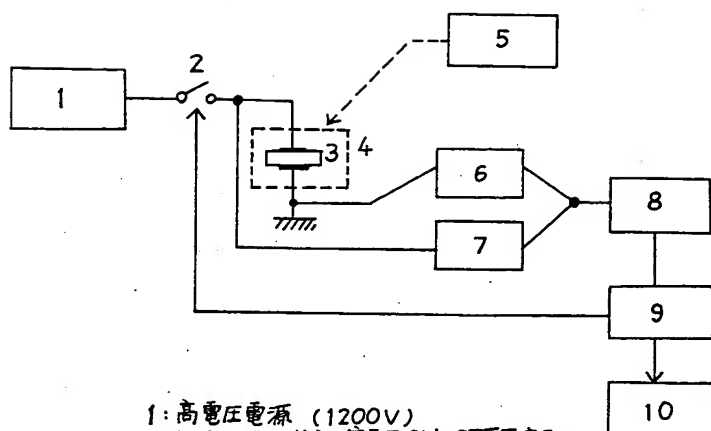
特許出願人 東洋紡績株式会社

- 28 -

第1図

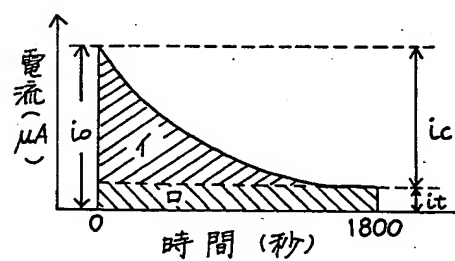
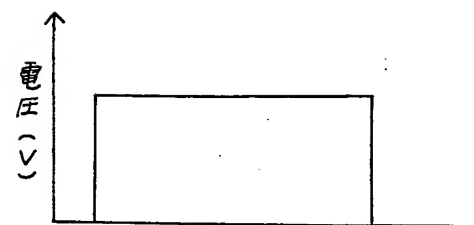


第 2 図

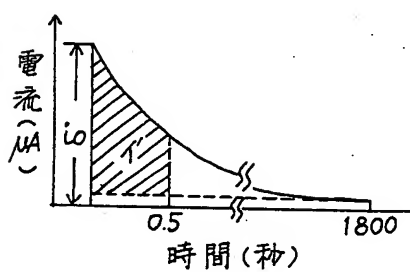
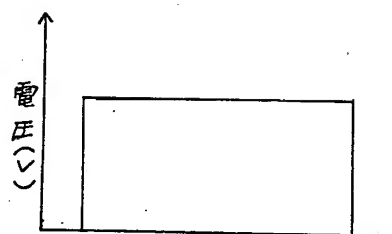
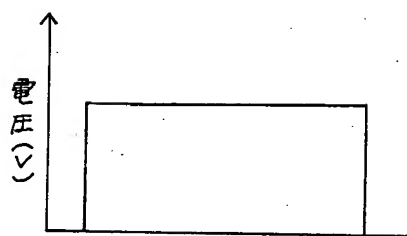


- 1: 高電圧電源 (1200V)
 2: マイコン(9)からの信号でON-OFFできる
 スイッチ回路 (高耐圧トランジスタ)
 3: 電極およびサンプル
 4: 恒温槽 (275°C)
 5: 温度コントローラー
 6: 電流検出回路
 7: 電圧検出回路
 8: A/Dコンバーター
 9: データ処理装置 (マイコン)
 10: データアウトポート装置

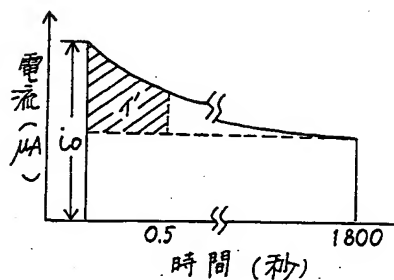
第 3 図



第 4 図



A



B

手 続 補 正 書

昭和60年5月17日

(2) 同第12頁第16行目

「高速な」を「高度な」と訂正する。

特 許 庁 長 官 殿

適

60-094682

1. 事件の表示

昭和60年5月2日付特許願(1)

2. 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 瀧 澤 三 郎

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書の第11頁第6行目

「実施願(1)」を「実施願様(1)」と訂正する。

- 1 -

手 続 補 正 書 (自発)

昭和61年4月21日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第94682号

2. 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 瀧 澤 三 郎

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

明細書の[✓]詳細な説明の欄を次の通り訂正す

る。

(1) 同第11頁第6行目

「実施願(1)」を「実施願様(1)」と訂正する。

(2) 同第12頁第16行目

「高速な」を「高度な」と訂正する。

(3) 同第19頁第6行目

「勿記」を「勿論」と訂正する。

(4) 同第27頁第8行目

「電荷蓄積量」を「初期蓄積電荷量」と訂正する。

(5) 同第27頁第10行目~11行目

「電荷蓄積量」を「初期蓄積電荷量」と訂正する。

手続補正書(方式)

昭和62年3月10日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第94682号

2. 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 齋 澤 三

4. ~~補正命令の日付~~~~昭和61年5月21日~~~~(発送日昭和61年6月6日)~~4
5

補正の対象

昭和61年4月21日付提出の手続補正書
5 (自発)の補正の対象の欄
5 補正の内容 ~~自発の内容~~(1) 昭和61年4月21日付提出の補正書(自
発)の補正の対象の欄を別紙の通りに訂正する。(2) 昭和61年4月21日付提出の補正書(自
発)の補正の内容の第1行目~第2行目「明細書の詳細な説明の欄を次の通り訂正する。」
を「明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通り訂
正する。」に訂正する。